

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-146591

(43)Date of publication of application : 04.07.1986

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
D21H 1/34

(21)Application number : 59-270234

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 20.12.1984

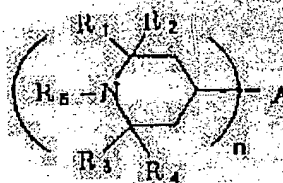
(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO  
YAMAZAKI TAKASHI

## (54) INK JET RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording medium capable of giving aqueous ink pictures excellent in water resistance and light resistance, having improved ink jet adaptability, by adding a hindered amine compound to the recording medium of an ink jet recording type, in which recording pictures are formed by using an aqueous ink.

CONSTITUTION: In forming a recording medium containing a hindered amine compound containing one or more hindered amines in the molecule, as represented by the formula (I) where R5 is H or a C1WC6 alkyl, benzyl, allyl, or acetyl group, preferably H or methyl group, and R1, R2, R3, and R4 are each a lower alkyl or carbonyl group, preferably methyl and/or ethyl group), a coating liquid of solution or dispersion of the compound is coated on a base material by dipping or coating. By using an aqueous ink containing water-soluble dye in the recording medium with the hindered amine compound, pictures having improved light resistance can be recorded.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-146591

⑬ Int.Cl.

B 41 M 5/00  
D 21 H 1/34

識別記号

庁内整理番号

6771-2H  
7199-4L

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑯ 特 願 昭59-270234

⑰ 出 願 昭59(1984)12月20日

⑱ 発 明 者 宮 本 成 彦

東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 山 崎 岳 志

東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

㉑ 代 理 人 本 木 正 也

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

### 2. 特許請求の範囲

水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体がヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (A) 産業上の利用分野

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、吸収性及び記録画像の保存性に優れたインクジェット用記録媒体に関するものである。

#### (B) 従来技術及びその問題点

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行う

ものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、更に現像、定着が不要等の特長があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印刷に比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくても済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、通常の印刷や鑑記に便される上質紙やコート紙を使い、装束やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく

彩やかであること、インクの吸収が早くてインクドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が濡らかてぼやけないこと、更に記録画像が紫外線や空気中の酸蒸又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を塗布させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が、そして更に、特開昭56-58869号には水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化することによって、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が弱かったり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起し染料の保存性を低下させたりして、充分な耐水性と耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

そこで、耐光性を向上させるために、例えば特開昭54-68303号、同54-85804号及び同56-18151号には、インク液中へ紫外線吸収剤を添加した例が開示されている。しかしながらこれらの紫外線吸収剤はインクの噴射安定性を低下させたり、微量添加では効果が少ないと云う問題がある。また別の解決策として、インクジェット記録シートの方へベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を含有

面にインク吸収性の塗料を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗布紙の例が開示されている。これらのコート紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言った点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録媒体に適用されるインクは水溶性染料を使った水性インクが多く、記録媒体上に形成された画像に水等がかかった場合、染料が再び溶解してしみ出したりして記録物の価値を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特開昭55-53591号には金属の水溶性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150396号にはインクジェット記録後、該インク中させることが特開昭57-74192号、同57-74193号及び同57-87988号で提案されているが、水に多量に溶解しないため充分な紫外線吸収の効果を出しにくく、また乳化して用いた場合等は乳化剤の影響で効果が充分に発揮出来ない。

#### (C) 発明の目的

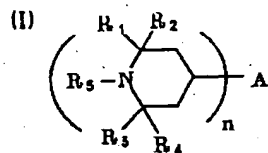
本発明は、前述したようなインクジェット適性を改善し、水性インク画像の耐水性及び耐光性にも優れた、特に水溶性黒色染料及び／又は水溶性マゼンタ染料の耐光性、耐変色性を改善した記録媒体を提供することを目的とする。

#### (D) 発明の構成及び作用

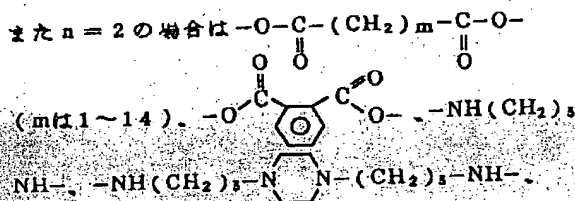
即ち、本発明は水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体がヒンダードアミン系化合物を含有するインクジェット記録媒体である。

本発明で云うヒンダードアミン系化合物とは、下記(I)式で示される、ヒンダードアミンを分子内

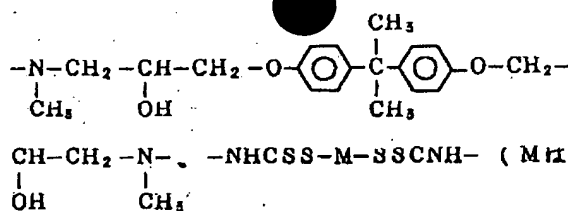
に1個以上持つ化合物を云う。



(式中 $R_5$ は水素原子または $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基等を指し、好ましくは水素原子又はメチル基である。 $R_1, R_2, R_3, R_4$ は低級アルキル基、カルボニル基等を指し、好ましくはメチル基及び/又はエチル基である。 $A$ は $n=1$ の時は $-NH_2, -OH, =CH_2, =O, -R, -OR, -OCO-R, -NHCH_2CH_2CH_2OCH_3, -NHCSSH$ 等(ここで $R$ はアルキル基、 $\text{---}\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{---}$ 、 $-\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3$ 、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ を示す)。



6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ジメチルスクシネート、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジニル)エタノール縮合物及びポリ〔6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ〕-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル-〔4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)イミノ〕-ヘキサメチレン-〔4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジニル)イミノ〕の如きものである。これらの内、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)マロネート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル)フタレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニルベンゾエート、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ビペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノール等が好ましく用いられる。また、これらのヒンダードアミン系化合物とヒンダードフェノール系酸化防止剤やベンゾトリアゾール系又はベンゾフェノン系紫外線



2価の金属原子)、等を示す。また $A$ がポリマーであることも可能である。

これらの一般式で示されるヒンダードアミン系化合物としては、ビペリジン構造を有するヒンダードアミン例えば4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-N-メチルビペリジニル)セバケート、ジ-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)-2-n-ブチル-2-(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-カルボニルオキシビペリジニル)-P-ジメチルベンジル、2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザ-21-オキソジスピロ〔5・1・9・19〕ヘネイコサン、ビス-(2,2,6,

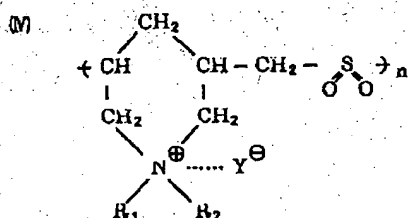
吸収剤を併用することは何ら問題はない。更に記録媒体に適するため有機酸又は無機酸の塩としたり、水溶性基を導入したり、乳化したりして、そのまま水または適当な溶媒に溶解したりして用いることも可能である。記録媒体中の含有量はヒンダードアミン基の数として、 $0.001 \sim 20 \text{ mmol/m}^2$ 、好ましくは $0.005 \sim 10 \text{ mmol/m}^2$ である。

本発明では前記ヒンダードアミン系化合物を含有する記録媒体の作成方法としては、パルプ繊維を溶解してスラリーとし抄紙機で抄造せしめる際、途中に設けたサイズプレス装置等の適当な塗工機でヒンダードアミン系化合物を溶解又は分散した塗工液を塗布または塗布して、含有させる方法、更に適当な支持体にヒンダードアミン系化合物を含有する塗工液を通常の塗工装置を用いて塗布してヒンダードアミン系化合物を含有するインク受理層を設ける方法や、インク吸収性顔料及び接着剤等からなるインク受理層の上に溶解又は分散したヒンダードアミン系化合物を塗布する方法等がある。この場合一般に使われる填料や顔料、接着

剤及びその他の添加剤を併用することも可能である。また、画像の耐水性を付与する必要がある。カチオン性樹脂を併用することも可能であり、本発明に於いては、耐水性、耐光性を同時に向上させるためには、むしろ、積極的に使用するのが望ましい。

本発明で使用する染料あるいは、顔料としては例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等の白色顔料及び有機顔料としては、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等がある。これらの内本発明に於いては、合成無定形シリカ及び水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。

本発明で云うカチオン性樹脂は、水に溶解した



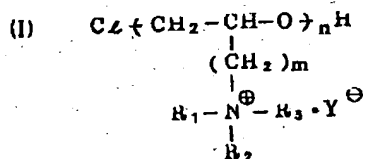
(II)~(M)の式中 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{Y}$ は酸基を表わす。

(V) ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物

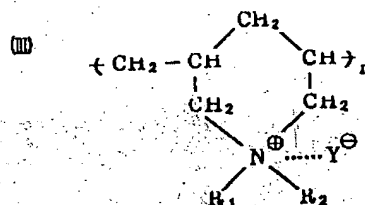
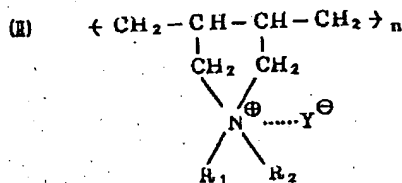
一般式(I)で表わされる化合物は、例えばナルポリ-607(ナルコケミカル社製)あるいはポリフィックス601(昭和高分子社製)があげられる。

一般式(II)~(M)で表わされる化合物はポリジアルキルアミン誘導体で、ジアルキルアミン化合物の塩化重合によって得られ、パーコール1697(アイドコロイド社)、Cat Flocc(Calgon Corp)、PAS(日東紡績社)、ネオフィックスRPD(日華化学社製)等を得ることが出来る。

時解離してカチオン性を失うモノマー、オリゴマーあるいはポリマーを指すが、好ましくは4級アンモニウム基を有し、特に好ましくは下記(I)~(M)の一般式で表わされる構造を有する化合物を云う。



式中 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はアルキル基、 $m$ は1~7、 $n$ は2~10、 $\text{Y}$ は酸基を表わす。



更に一般式(V)で表わされる化合物は例えばネオフィックスRP-70(日華化学社製)を得ることが出来る。

これら一般式(I)~(V)で表わされるカチオン性樹脂の含有量は通常0.1~4g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.2~2g/m<sup>2</sup>である。

本発明で使用する溶剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、セラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂、等の熱硬

化合成樹脂系等の水性接着剤。ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2部～120部、好ましくは5部～50部が用いられるが顔料の結着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、120部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしまうため、好ましくない。

その他の添加剤としては顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムなどの如きシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施し

通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

本発明で云う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。

着色剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が好ましく用いられる。

例えば、直接染料としては

C.I. Direct Black 2, 4, 9, 11, 14, 17, 19, 22, 27,  
32, 36, 38, 41, 48, 49, 51, 56,  
62, 71, 74, 75, 77, 78, 80, 10  
5, 106, 107, 108, 112, 113, 1  
17, 132, 146, 154, 194  
C.I. Direct Yellow 1, 2, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27,  
28, 33, 34, 39, 41, 42, 44, 48,  
50, 51, 58, 72, 85, 86, 87, 88,  
98, 100, 110

た紙で、填料は含まれてもまた含まなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また、紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受塗層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を

C.I. Direct Orange 6, 8, 10, 26, 29, 39, 41, 49, 5  
1, 102

C.I. Direct Red 1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 17, 20, 2  
3, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44,  
46, 47, 48, 51, 59, 62, 63, 73,  
75, 77, 80, 81, 83, 84, 85, 90,  
94, 99, 101, 108, 110, 145,  
189, 197, 220, 224, 225, 226,  
227, 230

C.I. Direct Violet 1, 7, 9, 12, 35, 48, 51, 90, 94

C.I. Direct Blue 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 34, 69,  
70, 71, 72, 75, 76, 78, 80, 81,  
82, 83, 86, 90, 98, 106, 108,  
110, 120, 123, 158, 163, 165,  
192, 193, 194, 195, 196, 199,  
200, 201, 202, 203, 207, 218,  
236, 237, 239, 246, 258

C.I. Direct Green 1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64

C.I. Direct Braun 1A, 2, 6, 25, 27, 44, 58, 95,  
100, 101, 106, 112, 173, 194

195, 209, 211

酸性染料としては、

C.I. Acid Black	1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31, 41, 48, 52, 58, 60, 63, 94, 107, 109, 112, 118, 119, 121, 122, 131, 155, 156
C.I. Acid Yellow	1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 23, 25, 28, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 44, 48, 53, 55, 59, 61, 71, 72, 76, 78, 99, 111, 114, 116, 122, 135, 161, 172
C.I. Acid Orange	7, 8, 10, 33, 56, 64
C.I. Acid Red	1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 26, 27, 30, 32, 34, 35, 37, 40, 42, 51, 52, 54, 57, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 108, 110, 115, 119, 129, 131, 133, 134, 135, 154, 155, 172, 176, 180, 184, 186, 187, 243, 249, 254, 256, 260, 289

反応性染料としては、

C.I. Reactive Black	1, 3, 5, 6, 8, 12, 14
C.I. Reactive Yellow	1, 2, 3, 13, 14, 15, 17
C.I. Reactive Orange	2, 5, 7, 16, 20, 24
C.I. Reactive Red	6, 7, 11, 12, 15, 17, 21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, 66
C.I. Reactive Violet	2, 4, 5, 8, 9
C.I. Reactive Blue	2, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37, 38, 40, 41, 71
C.I. Reactive Green	5, 7
C.I. Reactive Braun	1, 7, 16

更に食品用色素としては

C.I. Food Black	2
C.I. Food Yellow	3, 4, 5
C.I. Food Red	2, 3, 7, 9, 14, 52, 87, 92, 94, 102, 104, 105, 106
C.I. Food Violet	2
C.I. Food Blue	1, 2
C.I. Food Green	2, 3

317,

C.I. Acid Violet	7, 11, 15, 34, 35, 41, 43, 49, 75
C.I. Acid Blue	1, 7, 9, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 49, 51, 53, 55, 56, 59, 62, 78, 80, 81, 83, 90, 92, 93, 102, 104, 111, 113, 117, 120, 124, 128, 145, 167, 171, 175, 183, 229, 234, 236
C.I. Acid Green	3, 12, 19, 27, 41, 9, 16, 20, 25
C.I. Acid Braun	4, 14

塩基性染料としては

C.I. Basic Black	2, 8
C.I. Basic Yellow	1, 2, 11, 12, 14, 21, 32, 36
C.I. Basic Orange	2, 15, 21, 22
C.I. Basic Red	1, 2, 9, 12, 13, 37
C.I. Basic Violet	1, 3, 7, 10, 14
C.I. Basic Blue	1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29
C.I. Basic Green	1, 4
C.I. Basic Braun	1, 12

などが挙げられる。

また水性インクの液媒体としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエタ



ル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

その他の添加剤としては例えばPH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明により、ヒンダードアミン系化合物を含有させた記録媒体に、水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録すると画像の耐光性が向上する。その理由は定かではないが染料の褪色や変色は紫外線等によって染料分子上に発生するラジカルによって起ることが考えられ、ヒンダードアミン系化合物はこの発生したラジカルをトラップして安定化するため、染料の分解が抑制されるので

高い程耐水性が良好である。

インク吸収速度は、シャープ製又はキャノン製インクジェットプリンターを用いて、赤印字(マゼンタイエロー)のベタ印字直後(約1秒後)に紙送りして、ペーパー押えロール又は指等に接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。

#### (四) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び多は重量部及び重量多を意味する。

##### 実施例 1

伊水度 350 ml csf のLBKP 70部及び伊水度 400 ml csf のNBKP 30部からなるパルプスラリーに重質炭酸カルシウム 18部、カチオン澱粉 1部及びアニオン性高分子澱粉留り向上剤 0.01部を添加して長網抄紙機で坪量 68 g/m<sup>2</sup>の紙を抄造した。抄紙機の途中に設けたサイズプレス装置で、ポリビニルアルコール(クラレ社製 PVA 117) 3部、カチオン性樹脂(日華化学社製

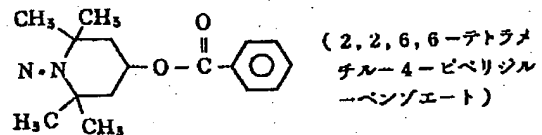
はないかと考えられる。

インクジェット適性の判定は下記の方法によった。

耐光性はキャノン性インクジェットプリンター(A-1210)を用いて、C、M、Y、Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について、キセノフュードメーター(スガ試験機株式会社製、FAL-25X-HCL型)で40℃、60多、照度 60 w/m<sup>2</sup>で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD 514で測定し、照射後の色濃度を照射前の色濃度で除した値の百分率を耐光性(残存率)として示した。また変褪色は、この時の黒印画部の赤変化の程度を肉眼判定した。

耐水性は同じキャノン製インクジェットプリンターを用いて、C、M、Y、Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について30℃の流水に3分間浸漬し、浸漬前後の濃度をマクベスデンシトメーターRD 514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の値とした。数値が

ネオフィックスRP-70)2部及び下記構造式を持つヒンダードアミン化合物 0.2部を酢酸を含む水 94.8部



に溶解したサイズプレス液を水込みで 60 g/m<sup>2</sup>付着、乾燥して常法通り仕上げ、実施例 1 の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

##### 比較例 1

実施例 1 で用いたサイズプレス液からヒンダードアミン化合物を除いた他は、実施例 1 と全く同様にして比較例 1 の記録用紙を得た。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表 1 に示す。

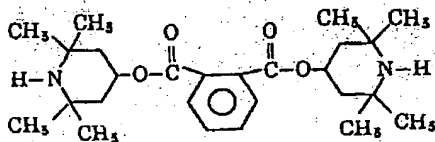
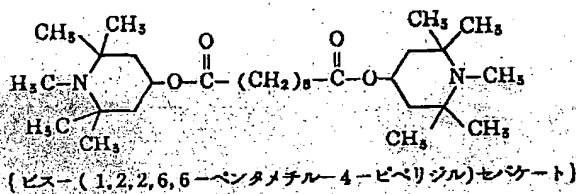
##### 実施例 2

伊水度 370 ml csf のLBKP 80部、伊水度 400 ml csf のNBKP 20部、重質炭酸カルシウム 13部、カチオン澱粉 1部、アルキルケテン

ダイマーサイズ剤(ディックハーネス社製、ハーコンW)0.08部及びポリアルキレンポリアミンエピクロヒドリン樹脂0.4部から成るスラリーから、長網抄紙機にて坪量68g/m<sup>2</sup>の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で酸化澱粉を固型分で2g/m<sup>2</sup>付着させてコート原紙を製造した。この原紙のステキヒトサイズ度は21秒であった。

塗工液として合成シリカ(水沢化学社製、ミズカシルP-73)100部、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)20部、及び消泡剤少量から成る固型分18%の液を作成し、前記コート原紙にエアナイフコーターで固型分11g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して、インク受理層を持つベース紙を作成した。

別に塗布液として下記構造式を持つヒンダードアミン化合物1部を酢酸を含む



ヒンダードアミン化合物を各々0.1、0.5、1、2、4、8部及び消泡剤少量からなる固型分18%の塗工液6種を作成し、各々実施例2で用いたと同じコート原紙にエアナイフコーターで固型分1.4g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して、壁くスーパーカレンダー掛けをして、ヒンダードアミン化合物を含有したインク受理層を持つ実施例3、4、5、6、7、8の記録用紙とした。これらの記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

#### 比較例3

実施例3で用いた塗工液からヒンダードアミン化合物を除いた他は、実施例3と全く同様にして比較例3の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

水99部に溶解した液を前記ベース紙の表面に固型分で0.2g/m<sup>2</sup>となるよう塗布乾燥し、次いで壁くスーパーカレンダーを掛けて仕上げ、実施例2の記録用紙とした。

この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例2で用いた塗布液をヒンダードアミン化合物を含まない溶媒だけの液を用いた他は、実施例2と全く同様にして、比較例2の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

#### 実施例3～8

塗工液として合成シリカ(徳山曹達社製、ファインシールX-37)100部、ポリビニルアルコール(クラレ社製、PVA117)20部、カチオン性樹脂(昭和高分子社製ポリフィックス601)7部、下記構造式を持つ

表 1

項目 記録用紙	インク 吸収 速度	変 色	耐 光 性 (%)				耐 水 性 (%)			
			M	C	Y	Bk	M	C	Y	Bk
実施例1	○	○	74	100	100	100	111	104	111	105
比較例1	○	×	29	99	76	74	110	105	108	105
実施例2	○	○	93	100	97	94	16	68	11	19
比較例2	○	×	62	93	96	76	11	49	8	18
実施例3	○	⊙	83	100	94	92	96	100	97	96
・ 4	○	○	84	100	95	94	97	100	96	97
・ 5	○	○	84	100	94	94	96	101	95	95
・ 6	○	○	84	100	96	95	96	100	94	96
・ 7	○	○	85	100	96	95	94	100	95	95
・ 8	○	○	85	100	97	95	95	102	93	95
比較例3	○	×	71	87	85	78	95	100	83	96

## (四) 発明の効果

表1から明らかなように、本発明によるヒンダードアミン系化合物を記録媒体中に含有する実施例1～8に於いては、比較例に比べ黒インク画像の変褪色及び黒インク画像、マゼンタインク画像の耐光性が極めて優れた改良効果を示していることが認められる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**